Polytechnisches Notizblatt

für

Chemiker, Gewerbtreibende, Fabrikanten und Künstler.

Herausgegeben und redigirt von Prof. Dr. **Rud. Boettger** in Frankfurt a. M.

№ 9. XXXIII. Jahrgang. 1878.

Ein Jahrgang des Polytechnischen Notizblattes umfaßt 24 Nummern, Titel und Register. Jeden Monat werden 2 Nummern ausgegeben; Titel und Register folgen mit der letzten Nummer. Abonnements auf ganze Jahrgänge nehmen alle Buchhandlungen und Postämter entgegen.

Preis eines Jahrganges 6 Mark.

Verlag von Hermann Foltz in Leipzig.

Ueber Beizen, Gelbbrennen und Mattiren des Messings.

Durch die Bearbeitung im Feuer oxydirt sich das Messing und überzieht sich mit einer schwarzen, vorwiegend aus Kupferoxyd bestehenden Kruste, die des Ansehens wegen beseitigt werden muß. Dieß geschieht durch Beizen oder Gelbbrennen, eine Behandlung mit Säuren, welche die Oxydschicht auflösen; damit pflegt in der Regel die Erzeugung eines gewissen Farbentons, sowie zuweilen einer für das Auge sehr angenehmen matten Oberfläche (Mattiren) im Gegensatz zu der blankspiegelnden verbunden zu sein. Auch Gegenstände, die nicht aus dem Feuer kommen, also nicht blank gebeizt, sondern nur gefärbt oder mattirt sind, müssen vorher ausgeglüht werden, um Fett und Unreinigkeiten vom Anfassen her zu zerstören, weil sie sonst einen ungleichen Angriff der Beizflüssigkeit bewirken. Die Arbeit zerfällt in das Vorbeizen und in das Gelbbrennen im engeren Sinn.

In Deutschland verwendet man zum Vorbeizen Schwefelsäure oder Salpetersäure mit oder ohne Weinstein. Die Schwefelsäure wird mit 10 bis 20 Theilen Wasser verdünnt, oft mehr oder weniger, da es auf eine genauere Concentration durchaus nicht ankommt. Die Schwefelsäure gewährt den Vortheil, daß sie den vom Hartlöthen den Arbeitsstücken anhängenden aufgeschmolzenen Borax mit auflöst, der sonst etwas mühsam auf mechanischem Wege entfernt werden muß. Da sie aber dem Messing ziemlich kräftig das Zink entzieht, so macht sie die Farbe der damit behandelten Gegenstände röther und dunkler und ist daher zur Behandlung von Stücken, die nicht eigentlich gefärbt werden, sondern nur vorgebeizt bleiben sollen, nicht geeignet. Im allgemeinen ist daher die Salpetersäure, mit etwa 10 Theilen Wasser verdünnt, besonders für Gegenstände, die matt und naturfarben bleiben sollen, vorzuziehen. Der Weinstein ist ohne Einfluß auf die Farbe, aber darum nicht gern angewandt, weil er seiner Schwerlöslichkeit wegen mit 30 Theilen Wasser kochend angewandt werden muß. Die gebeizten Gegenstände werden wiederholt in Wasser abgespült und mit Sägespänen abgetrocknet, wenn sie nicht weiter behandelt werden sollen; im entgegengesetzten Fall kommen sie zum Gelbbrennen.

Beim Gelbbrennen dienen dieselben Säuren, mit dem Unterschiede jedoch, daß Schwefelsäure allein nicht gebraucht werden kann, insofern sie einseitig auf einen rothen Ton wirkt. Man bedient sich entweder der Salpetersäure, welche eine rein hellglänzende Oberfläche von in's Grüne stechender Farbe erzeugt, oder mit Schwefelsäure versetzter Salpetersäure, welche einen goldgelben Ton hervorbringt. — Gewöhnlich versetzt man das Säurebad noch mit anderen weniger wesentlichen Zuthaten, nämlich Kochsalz, Kienruß oder Schnupftabak. Das Kochsalz zersetzt sich mit den Säuren, Salzsäure scheidet sich ab und bildet mit einem Theil der Salpetersäure Königswasser. Dieß kann insofern von Vortheil sein, als die meisten Messingsorten etwas Zinn enthalten, welches durch Salpetersäure sich in Zinnoxyd verwandelt und weil darin unlöslich, als Verunreinigung an der Oberfläche des Metalls haften bleibt, während es sich in kochsalzhaltiger Säure löst. Die Wirkung der organischen Substanz ist bis jetzt nicht genügend erklärt; Heeren ist geneigt, sie der reichlicheren Entwickelung von salpetriger Säure zuzuschreiben. Der Kienruß ist nie völlig frei von öligen empyreumatischen Theilen, die leicht der Metalloberfläche

anhängen und bei manchen Nacharbeiten und namentlich beim Vergolden stören. Für diese Fälle ist der Ruß natürlich wegzulassen. Das Waschen und Trocknen erfolgt in derselben Weise wie beim Vorbeizen.

Die zum Gelbbrennen dienenden Säuren geben nie die modernen grüngelben und weißgelben Töne; ferner immer nur eine glänzende oder höchstens bei übertriebener Anwendung eine rauhe (verbrannte) Oberfläche von üblem Ansehen, niemals jenes glanzlose Matt von feinstem, gleichmäßigem Korn, wie es zuerst bei den französischen Waaren aufgekommen. Man bringt dieses durch Beizen mit Salzen hervor, welche eine den Säuren ähnliche Wirkung besitzen, gewöhnlich mit Alaun oder Weinstein, die letztere in kochender Lösung. — Auch Salmiakgeist soll ausgezeichnet schnell mattiren. Die mattirten Gegenstände sind natürlich rasch abzuspülen und zu trocknen.

Das Mattiren und Färben des Messings hat viele Analogie mit der gleichnamigen Behandlung des Goldes und beruht im wesentlichen darauf, daß die Beizen die Bestandtheile des Messings in verschiedenem Grade angreifen, also an der Oberfläche bald kupferreichere, bald zinkreichere Legirungen zurücklassen, welche die verschiedenen Farbentöne und das Korn der Oberfläche bedingen. Aehnlich nimmt eine Legirung von 95 Procent Kupfer mit 5 Procent Aluminium durch Beizen eine Farbe an, welche so vollständig mit der des feinen Goldes übereinkommt, daß sie selbst bei unmittelbarem Vergleich nicht zu unterscheiden ist.

Etwas abweichend von dem deutschen ist das englische Verfahren, wie es besonders in Birmingham üblich ist. Man beginnt damit, die in der rothglühenden Muffel behandelte Waare in verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure, dann in einem Trog mit stärkerer gebrauchter Salpetersäure von den Mattirbädern vorzubeizen, worauf man abspült und mit Sägespänen abtrocknet. Zum Gelbbrennen auf Glanz beizt man sofort in starker Salpetersäure und reibt die gebeizte Fläche mit der Kratzbürste. Zum Mattiren bringt man die Waare zuerst in Salpetersäure mit $^1/_8$ Wasser verdünnt, nimmt sie aber sogleich heraus, wenn die Oberfläche mit einem milchweißen Schaum überzogen erscheint, was nach 1 bis 2 Minuten der Fall ist, worauf ein Bad mit starker (oft heißer) Salpetersäure und mehrmaliges Abspülen mit Wasser erfolgt. Zuletzt legt man die Gegenstände längere Zeit in eine Lösung von Weinstein, worauf man

wiederum abspült und mit warmen Sägespänen abtrocknet. Man will bemerkt haben, daß ein gewisser bräunlicher Ton, den das Messing mitunter unerwünschter Maßen annimmt, besonders dann gern zum Vorschein kommt, wenn man bei dem letzten Abtrocknen die Sägespäne kalt, statt vorgewärmt anwendet.

Zum Schutze gegen die Atmosphäre pflegt man die fertigen Gegenstände aus Messing mit einem Lack zu überziehen. Oft sucht man die Farbe der Messingoberfläche verschiedenartig zu modificiren. So wird z. B. ein dunkelgrauer Ton durch Eintauchen des Arbeitsstücks in eine Auflösung von arseniger Säure in Salzsäure oder mittelst einer verdünnten wässerigen Lösung von Chlorplatin, oder einer mit Essig vermischten wässerigen Auflösung von Aetzsublimat (Quecksilberchlorid), oder endlich durch Reiben mit Graphit hervorgebracht. Wenn eine solche Metallfläche mit Lack überzogen wird, so gibt die röthliche Farbe mit diesem Grau einen angenehmen bronçeartigen Ton.

Am häufigsten verwendet man zu dieser Bronçirung Aetzsublimat. Es verursacht nur hier und da Schwierigkeiten bei weichgelötheten Stellen, wo das Weichloth mit dem reducirten Quecksilber Amalgam bildet. Der Platinlösung bedient man sich zumeist bei mathematischen Instrumenten, Libellen, Theodoliten u. s. w. Bei dem bunten Messingblech liegt die Farbe nicht in dem Metall, sondern allein in dem Firniß, welcher jedenfalls von der Art sein muß, daß er bei wiederholtem Hin- und Herbiegen des Bleches weder Risse zieht noch abspringt.

Beim Gießen des Messings entstehen, selbst bei großer Vorsicht, leicht kleine Blasen und Höhlungen, welche später beim Bearbeiten geöffnet und blosgelegt werden. Damit hängen ohne Zweifel die grünen Punkte und Ausblühungen zusammen, welche man nicht selten an fertigen Arbeitsstücken unter dem Lacküberzug zum Vorschein kommen sieht, wahrscheinlich sind nämlich diese Punkte die feinen Ausgänge von Höhlen oder Blasen, die sich mit Säure füllen und darin Kupfer- und Zinksalze bilden.

(Schweizerisches Gewerbe-Blatt. 1878. S. 100.)

Ueber Ultramarin und dessen Industrie in Deutschland.

Von Dr. E. Büchner in Pfungstadt.

Werfen wir einen Blick auf die Geschichte des Ultramarins, so finden wir, daß man bereits im 16. Jahrhundert eine prachtvolle blaue Farbe aus dem als Edelstein geschätzten Lasurstein zu bereiten verstand, welcher man den Namen Ultramarin gab und zwar deßhalb weil der Lasurstein aus Afrika, über das Meer (ultra mare) kam.

Der Lasurstein stand schon an und für sich in hohem Werthe, und das daraus gewonnene Ultramarin wurde nun durch eine unendlich mühsame Procedur bei geringer Ausbeute derart vertheuert, daß man die besten Sorten fast doppelt so theuer, wie Gold bezahlte. Sein Verbrauch beschränkte sich aus diesem Grunde einzig auf den Bedarf der feineren Malerei, und wird dieses natürliche Ultramarin auch durch die Pracht und Tiefe des künstlichen Ultramarins weit überboten, so behauptet es doch seinen Rang in der Malerei, wo es auf helle, lichte Töne, namentlich des Himmels ankommt, dem das künstliche nicht gleichsteht.

Der erste Gedanke an die Möglichkeit einer Darstellung von künstlichem Ultramarin scheint durch eine von Tessaert (1814) zu St. Gobin gemachte Beobachtung ausgegangen zu sein. Tessaert fand nämlich beim Einreißen von Sodaöfen eine blaue Masse, welche, von Vauquelin untersucht, für eine Art Lasurstein erklärt wurde.

Von jener Zeit an wurden mehrere Beobachtungen dieser Art gemacht, wodurch die Erzeugung von Ultramarin unter ähnlichen Umständen sich bestätigte.

Kuhlmann fand sogar in einem Ofen, worin Glaubersalz geglüht wurde, zwischen den Backsteinen Ultramarin stellenweise eingesprengt, so oft der Ofen reparirt wurde, und zwar fand es sich immer in der Mitte braunrother Krystalle von Schwefelnatrium. Auch Goethe berichtet bekanntlicher Weise in seiner italienischen Reisebeschreibung über Ultramarinbildung, die er in den Kalköfen bei Palermo wahrgenommen haben will.

Aus diesen Thatsachen, wie aus den Analysen des Lasursteines, schloß man dann, daß es vielleicht möglich wäre, das Ultramarin aus gewöhnlichem Thon und Schwefelnatrium künstlich darzustellen.

Gmelin in Tübingen war nun der Erste, der sich um die Herstellung des Ultramarins auf künstlichem Wege bemühte, und seine

Bemühungen waren mit Erfolg gekrönt; es gelang ihm 1827 das Ultramarin darzustellen, wenngleich auch nur auf eine höchst kostspielige Weise und in sehr geringen Quantitäten nnd Qualitäten.

Die Franzosen schreiben das Prioritätsrecht der Erfindung der künstlichen Darstellung des Ultramarins Guimet in Toulouse zu, und sprach die Société d'encouragement demselben 1828 auch den schon im Jahre 1824 ausgeschriebenen Preis von 6000 Francs zu. Da es jedoch als Thatsache feststeht, daß Gmelin im Jahre 1827 bei seiner Anwesenheit in Paris dortigen Chemikern von seiner Entdeckung persönlich Mittheilung machte, und man Guimet auch erst 1828 den Preis zuerkannte, so ist wohl nicht daran zu zweifeln, daß Guimet sich die Entdeckung Gmelin's aneignete. Die Entdeckung, künstliches Ultramarin darzustellen, wird unbedingt Gmelin zuzuschreiben sein und Guimet nur das Prioritätsrecht der fabrikmäßigen Darstellung desselben. Guimet leistete in kurzer Zeit Bedeutendes und erwarb sich bald einen Namen und ein kolossales Vermögen. Derselbe war längere Zeit der Einzige, der das Ultramarin fabrikmäßig darstellte, was um so auffallender erscheinen darf, als ja doch die eigentliche Entdeckung von einem berühmten deutschen Gelehrten ausgegangen war.

Es zeigte sich hier wieder, mit wie wenig Eifer und Selbstvertrauen die deutsche Industrie früher vorangegangen ist und ihre eigenen Erfindungen von anderen Nationen vorzugsweise ausgebeutet wurden. Auch heute noch könnte man ähnliche Beispiele finden und namentlich auf chemischem Gebiete. Gegenwärtig zählt Deutschland 24 Ultramarin-Fabriken. —

Was nun die Darstellungsweise des künstlichen Ultramarins anbelangt, so ist darüber schon sehr viel geschrieben worden. Wer aber im Stande war, darin etwas Tüchtiges zu leisten, hat seine Erfahrungen natürlich für sich behalten, und ist eine fachgemäße Darstellung des Ultramarins noch heute mehr oder weniger ein chemisch technisches Geheimniß. Dazu kommt, daß Ultramarin auch in reiner Form in so unendlich vielfachen Nüançirungen und Schattirungen dargestellt wird, daß eine allgemeine Schablone deßhalb gar nicht gegeben werden kann.

Von wissenschaftlichem Standpunkte aus betrachtet, ist die Frage, was Ultramarin eigentlich sei, immer noch nicht endgültig gelöst, obgleich es wohl wenig Verbindungen geben mag, über welche schon so

viel gearbeit worden ist und noch immer wird, als gerade über das Ultramarin. Es würde zu weit führen, und liegt auch nicht in der Absicht dieser Zeilen, die verschiedenen wissenschaftlichen Abhandlungen und Ansichten über die Constitution des Ultramarins zu besprechen, zumal die letzteren sehr getheilter Natur sind; während der Eine eine eigene Form des Schwefels, an Sauerstoff gebunden, für die Ursache der Färbung ansieht, bestreitet dieß ein Anderer und will dem Sauerstoff wohl während der Ultramarinbildung eine Rolle zuschreiben, ohne aber dessen Vorhandensein als die Ursache anzusehen. Weiter wird andererseits auch behauptet, daß das Ultramarin überhaupt gar keine chemische Verbindung sei. Jedenfalls ist aber die oft gestellte Frage eine unrichtig gestellte, die zu ergründen sich bemüht, warum das Ultramarin blau, roth, grün oder violett ist. Man könnte dieselbe Frage bei jedem Körper aufstellen. Es ist die Eigenthümlichkeit jeder Verbindung, mit einer Farbe aufzutreten; dieß kann nie chemisch erörtert werden, und ist eine physikalische, mit dem Absorbtionsvermögen des Lichtes zusammenhängende.

Die Analyse allein, ohne Rücksichtnahme auf die Fabrikationsmethode, wird schwerlich jemals zur Erkenntniß der Constitution des Ultramarins führen. Der Chemiker muß sich bei diesen Arbeiten auf den Standpunkt der organischen Chemie stellen und mehr auf dem Wege der Synthese arbeiten.

Die complicirtesten organischen Verbindungen haben wir nur durch die Synthese kennen gelernt, und wenn wir anfangen, dem Silicium in der unorganischen Chemie dieselbe Bedeutung beizulegen, wie dem Kohlenstoff in der organischen Chemie, und dasselbe und seine Verbindungen genauer studiren, dann wohl erst wird man das Ziel erreichen und das Ultramarin wirklich kennen lernen.

Um neuen Anlaß zu weiteren Untersuchungen zu geben, hat nun im Jahre 1874 der Verein deutscher Ultramarin-Fabrikanten einen Preis von 1000 Mark ausgeschrieben für die beste Arbeit über die Constitution des Ultramarins. Da nun noch keine genügende Arbeit eingereicht worden, so hat der Verein in seiner letzten Versammlung beschlossen, die Preisaufgabe nochmals auszuschreiben. Ob aber auch diese Preisausschreibnng zu einem endgültigen Resultat führen wird, möchte sehr zu bezweifeln sein, wenn nicht der untersuchende Chemiker seine Arbeiten auf Erfahrungen in der Fabrikationsmethode stützen kann. Möglich auch, daß derselbe Resultate erzielt,

die von so tiefgehender Bedeutung sind, daß er vorziehen wird, sich nicht um den Preis zu bewerben, sondern seine Erfahrung praktisch ausbeuten will, die sich ihm lohnender zeigen könnte!

Eine der wichtigsten Fragen betreffs des Ultramarins wird die sein: „Ist das Ultramarin ein homogener Körper, oder ist es als eine krystallisirte Verbindung zu betrachten?“ mit anderen Worten, existiren Ultramarinkrystalle oder nicht? Ist ersteres wirklich der Fall, und gelingt es unzweifelhaft, Ultramarinkrystalle darzustellen, dann wird es ein Leichtes sein, die Constitution des Ultramarins zu ergründen, weil man alsdann eine chemisch reine Verbindung unter den Händen haben wird. Sind diese Krystalle dann auch nur die Basis der Verbindung, die sich durch Einwirkung von Sauerstoff und Schwefel intensiver färbt, so ist doch damit das Hauptproblem gelöst. Dr. R. Hoffmann, Director des Blaufarbenwerks Marienberg, war der Erste, der die Existenz von Ultramarinkrystallen behauptete, und zwar in seiner rühmenswerthen Abhandlung über Ultramarin, geschrieben für die Weltausstellung in Wien; von allen wissenschaftlichen Arbeiten über Ultramarin ist diese Abhandlung wohl als das Beste des Ultramarins anzusehen. Die Existenz dieser Krystalle wird nun noch vielseitig bezweifelt und Schreiber dieses hat seiner Zeit sich auch darüber ausgesprochen, ist aber im übrigen mit Hoffmann überall einverstanden.

In der technischen Darstellung des Ultramarins hat man in den letzten 30 Jahren bedeutende Fortschritte gemacht und wesentliche Verbesserungen eingeführt. Während von den zwei ältesten Fabriken Deutschlands bei Beginn ihrer Fabrikation ausschließlich in Tiegeln gebrannt, wodurch ein Grün erzielt wurde, das man nachher mit Schwefel blau röstete, stellte Wilh. Büchner zuerst mittelst Muffelöfen unmittelbar blaues Ultramarin dar, und auf diese Weise arbeiten jetzt wohl die meisten Fabriken, obgleich auch einige auf beiden Wegen Ultramarin darstellen. Währenddem die Tiegelöfen für Soda- und Sulfat-Ultramarin gebräuchlich sind, werden die Muffelöfen fast ausschließlich nur für Soda-Ultramarine verwandt. Je nach ihrem Absatzgebiet arbeiten die Fabriken nach dieser oder jener Methode. Als etwas Neues verdient hier das violette und rothe Ultramarin erwähnt zu werden. Das von Nürnberg, Büchner und Hoffmann dargestellt, jedoch nur von Nürnberg und Hoffmann in den Handel gebracht wird.

Die Anwendung des Ultramarins ist eine beschränkte. Die Ursache liegt in der Indifferenz des Stoffes, der keine chemische Verbindung eingeht, und dadurch nicht wie die Farbstoffe zum Färben verwendet werden kann. Seine Anwendung ist nur vermittelst Bindemitteln möglich, und erst seitdem man die coagulirende Eigenschaft des Ultramarins berücksichtigt hat, konnte Ultramarin zum Bedrucken von Zeugstoffen verwendet werden. Könnte es gelingen, den Faden der Wolle, Baumwolle oder Leinen chemisch oder auch nur mechanisch mit Ultramarin zu verbinden, ohne dabei die Elasticität und Geschmeidigkeit des Fadens zu beeinträchtigen, so müßten alle anderen blauen Farbstoffe das Feld fast total räumen.

Die Anwendung des Ultramarins zu Glasflüssen, Porzellan u. dergl. ist bekanntlich nicht zulässig, weil die Einbrennhitze eine höhere Temperatur erfordert, als das Ultramarin verträgt, und beschränkt sich auf Appreturen, Papierzeugfärbung im Holländer, Tapetendruck, Baumwollen-, Woll- und Leinendruck, Oelfarben und Firnisse, Bleichereien, Buch- und Lithographiedruck, Zucker-, Stärke- und Wäschefärbung.

Eine vorzügliche Eigenschaft des Ultramarins ist die, vollkommen giftfrei und an der Luft oder in Verbindung mit Kalk unverändert zu sein. Dieser Eigenthümlichkeit wegen wird das grüne und violette Ultramarin — obgleich von anderen Farbstoffen an Feuer übertroffen — vielfach angewendet. Das Blau des Ultramarins steht in jeder Beziehung fast unübertrefflich da, daher es auch die meiste Verwendung findet. Diese ist, je nachdem es rothes, reinblaues oder grünlichblaues Feuer zeigt, eine verschiedenartige.

Die Güte des Ultramarins im allgemeinen hängt von feurigem Aussehen, starker Färbekraft und Körperfeinheit (Vertheilbarkeit) ab. Je kleiner das specifische Gewicht desselben, desto größer der Werth. Geringere, specifisch schwerere Sorten sind mit Alabaster oder Schwerspath versetzt. Das Färbevermögen steht oft im Widerspruche mit der Intensität der Farbe, d. h. bei helleren Sorten Ultramarin ist es oft größer als bei dunkleren.

(Chemiker-Zeitung. 1878. S. 121.)

Ueber die Herstellung der leonischen Waaren.

Unter leonischen Waaren oder leonischen Drähten versteht man ganz eigenthümliche Fabrikate aus cementirten, versilberten und vergoldeten Kupferdrähten und sogenannten Plätten, d. h. bandartig platt gewalzte Drähte. Es bilden diese Fabrikate, welche die eigenthümlichen Namen „Bouillon" und „Cannetillen" tragen, das Material für Militäreffekten, Cultusgewänderstickereien, für Theater- und Maskencostüme, Litzen, Borden, Tressen, Quasten, Spitzen, Fransen und andere Posamentier-Arbeiten in Gold und Silber.

Die Herstellung der leonischen Waaren ist folgende: Kupferstangen werden im Feuer stark versilbert oder im glühenden Zustande Zinkdämpfen ausgesetzt, wodurch sie oberflächlich in Messing (Tombak) verwandelt werden. Diese Arbeit heißt Cementiren. Nun wird die Stange zum Drahte ausgezogen, und zwar bis zu den höchsten Feinheitsgraden. Die Drähte werden dann zwischen polirten Stahlwalzen platt gewalzt und heißen nun Plätte. Versilberter Draht gibt die Silberplätte, der cementirte Draht die cementirte Plätte. Erstere werden nun entweder galvanisch vergoldet, oder mit durchsichtigen Lacken in verschiedenen Farben gefärbt. Läßt man sie zwischen gemusterten Walzen durchgehen, so erhalten sie ein einfaches Punkt- oder Strichmuster und heißen façonnirte Plätte.

Die Plätten dienen in großen Quantitäten zur Herstellung der Brocatstoffe, zur Umspinnung rother, gelber und weißer Baumwollfäden, welche als Gold- und Silberschnüre und Fäden zu Stickereien und Posamentier-Arbeiten verwendet werden. Durch Weben stellt man aus den Plätten auch die Litzen, Borten u. s. w. her. Im Oriente verwendet man sie vielfach zu gold- und silberdurchwirkten Stoffen der mannigfachsten Art.

Windet man Plätte spiralförmig um runde oder kantige Dornen, so erhält man verschieden geformte Röhren, Bouillon und Cannetillen, welche in reizenden Mustern ähnlich wie die einfachen Plätten verbraucht werden.

Eine der hervorragendsten Fabriken von leonischen Waaren ist in Nürnberg jene von G. A. Beckh.

Sogenannter Zinnstahl.

Von Prof. Meidinger.

Schon seit Jahren hat man versucht, verzinnte eiserne Eßlöffel herzustellen, um auf diese Weise zu billigem Preise einen unentbehrlichen Gebrauchsgegenstand zu liefern, der die Härte und Festigkeit des Eisens mit der Unveränderlichkeit der Farbe und der Geschmacklosigkeit des Zinnes verbände. Die ersten Versuche blieben jedoch sehr unbefriedigend, da man einfache Blechlöffel herstellte, die biegsam waren, scharfe Grade hatten und nicht einmal gleichmäßig verzinnt sich zeigten. Die Fabrikation dieser Gegenstände entwickelte sich jedoch allmälich und hat gegenwärtig einen hohen Grad der Vollendung erreicht. Von A. Winter & Sohn in Carlsruhe sind seit Kurzem in deren Halle Muster von großen und kleinen Eßlöffeln sowie auch Gabeln ausgestellt, die in ihrer ganzen Mache, ihrer schönen gleichmäßigen Farbe fast für silberne gehalten werden. Als Stempel ist denselben der Name „Zinnstahl" eingedrückt. Am dünnen Theil sind sie sehr stark, in der Form ganz den gewöhnlichen Bestecken entsprechend, an dem Grat vollständig abgerundet und geglättet, der Zinnüberzug ist überall wie polirt. Bei der hohen Vollendung der Arbeit ist der Preis geradezu überraschend, Suppenlöffel und Gabeln kosten per Stück 40 Pf., Kaffeelöffel 20 Pf. Die Haltbarkeit der Bestecke im Gebrauch ist eine gute. Wir haben persönlich seit einigen Wochen Löffel im täglichen Gebrauch und finden dieselben ganz unverändert. Sie sind uns ebenso angenehm wie silberne. Denn der Vorzug, welchen dieses Metall vor andern besitzt, liegt vor Allem darin, daß es keinen Geschmack und Geruch besitzt (gegenüber Kupfer und seinen Legirungen, sowie Blei), und daß es ferner seine Farbe gut hält, sowie auch in der angewendeten Legirung hart ist, weßhalb daraus gefertigte Gegenstände dauerhaft sind un ihre Form nicht leicht verlieren — Eigenschaften, die ebenfalls den galvanisch versilberten Sachen zukommen. Wir zweifeln nicht, daß sich die neue Waare auch in den besseren Haushaltungen Eingang verschaffen wird — und nicht blos als Küchenartikel — sowie in Hotels, wenn auch nur zu gelegentlichem Gebrauch, sobald das verhandene feinere Besteck nicht reicht.

(Badische Gewerbezeitung. 1878. S. 20.)

Schwefelsäureanhydrid.

Das neue Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid, welches bekanntlich darauf beruht, daß sich die englische Schwefelsäure bei höherer Temperatur in schweflige Säure, Sauerstoff und Wasser zersetzt und das von dem entstandenen Wasser befreite Gasgemenge von schwefliger Säure und Sauerstoff in Berührung mit feinvertheiltem Platin (resp. platinirten Asbest oder Bimsstein) bei bestimmter Temperatur sich zu Schwefelsäureanhydrid vereinigt, ist die alleinige Erfindung des Prof. Cl. Winkler in Freiberg, dessen Verfahren auch theils schon im Großbetrieb mit Erfolg eingeführt ist. Der Erfinder hat unseres Wissens kein Patent in Anspruch genommen. Die im Auslande neuerdings ertheilten Patente zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid sind entweder genaue Copien des Winkler'schen Verfahrens oder scheinen nur sehr unbedeutend davon abzuweichen. Wie schamlos man hierbei theils den eigentlichen Erfinder ignorirt hat, geht aus einer Notiz in Post's Zeitschr. f. d. chem. Großgw. 1877. S. 34 hervor. Es heißt daselbst: „Bekanntlich haben Squire & Messel in der Londoner Chem. Gesellsch, am 20. April 1876 das Cl. Winkler'sche Verfahren der Schwefeltrioxyd-Darstelluug als ein von ihnen entdecktes vorgetragen. Es liegt hier ein Plagiat von seltener Unverschämtheit und vielleicht noch seltener Einfältigkeit vor. Schon im Maihefte d. Journ. d. chem. engl. Gesellsch. v. 1876 findet sich ein ausführlicher Auszug des Originalaufsatzes von Winkler aus dem Octoberheft von Dingl. Journ. 1875, und die chemische Gesellschaft hat, augenscheinlich nach Entdeckung des Plagiates, die Publikation des Squire & Messel'schen Aufsatzes in ihrem Journal ganz unterlassen. Die Sache wird aber noch schlimmer dadurch, daß im Januar desselben Jahres obige Herren den Autor des Verfahrens in Freiberg besucht, von ihm vollständigste, uneigennützige Auskunft erhalten hatten, in verschiedene Fabriken eingeführt worden waren, und sogar seine Gastfreundschaft genossen hatten." Die Einführung des Winkler'schen Verfahrens hatte immerhin große technische Schwierigkeiten zu überwinden. Die hauptsächlichsten sind die Verwendung genügend widerstandsfähigen Materials und arsenfreier Schwefelsäure. Das Verfahren wird jedoch in mehreren Fabriken znr Darstellung von Schwefelsäureanhydrid für den eigenen Bedarf ausgeführt. Die Fabrik von Georg Carl Zimmer bringt ein 95- bis 98procentiges anhydridhaltiges Product in den Handel.

Schwefelsäureanhydrid (aus Alaunschiefer gewonnen) in verlötheten Weißblechbüchsen bringen übrigens auch die Stark'schen Werke in Böhmen in den Handel.

(Industrie-Blätter. 1878. S. 99.)

Ueber Metadiamidobenzol als ein sehr empfindliches Reagens auf salpetrige Säure.

Von Peter Grieß.

Gelegentlich meiner Beschreibung der gewöhnlichen Diamidobenzoësäure habe ich darauf aufmerksam gemacht, daß diese Säure als ein sehr empfindliches Reagens auf salpetrige Säure benutzt werden könne, indem dadurch selbst sehr verdünnte Lösungen der letzteren noch intensiv gelb gefärbt werden. Ich fand, daß sich auf diese Weise die salpetrige Säure noch nachweisen läßt, wenn sie sich in einer fünfmillionenfachen Verdünnung befindet und ich gründete hierauf auch eine Methode, um dieselbe quantitativ im Wasser zu bestimmen. Trotz der mancherlei Vorzüge, welche ich für diese Methode geltend machte, ist sie doch, meines Wissens wenigstens, nur selten auch von anderen Chemikern bei der Wasseranalyse angewendet worden, und es scheint mir fast, als ob dieses dem Umstande zuzuschreiben sei, daß die Diamidobenzoësäure als eine einigermaßen mühsam zu erhaltende Verbindung angesehen wird. Diesen Uebelstand berücksichtigend schien es mir sehr wahrscheinlich, daß sich diese Säure für den in Rede stehenden Zweck durch das ihr in einem gewissen Sinne so nahe verwandte, aber viel leichter zugängliche, ja wohl immer käuflich zu habende, bei 63° Cel. schmelzende Metadiamidobenzol (Metaphenylendiamin) *) ersetzen lassen müsse. Es ist dieses in der That nun auch der Fall, und es bietet das Metadiamidobenzol noch den weiteren Vorzug dar, daß seine Empfindlichkeit gegen salpetrige Säure doppelt so groß ist, als diejenige der Diamidobenzoësäure, da man vermittelst derselben noch 1 Theil salpetrige Säure in 10 Millionen Theilen Wasser, also $^1/_{10}$ Milligrm. im Liter und weniger durch die nach kurzer Zeit eintretende Gelbfärbung deutlich erkennen kann. Am besten kommt das Metadiamidobenzol, in über-

---

*) Aus der chemischen Fabrik des Herrn C. A. F. Kahlbaum in Berlin, S. O. Schlesische Straße 13. 14 leicht zu beziehen. D. Red.

schüssiger verdünnter Schwefelsäure gelöst, znr Verwendung*). Selbstverständlich ist es erforderlich, daß eine solche Lösung vollkommen farblos sei, was sich sehr leicht durch Behandlung derselben mit etwas Thierkohle erreichen läßt. Die so entfärbte Lösung kann man dann in einem verschlossenen Gefäße monatelang zum Gebrauche aufbewahren, ohne daß sie dabei merklich dunkler wird.

Nach Schoenbein soll die salpetrige Säure (als salpetrigsaures Ammoniak) in manchen thierischen Flüssigkeiten, wie z. B. im Nasenschleim und Speichel enthalten sein, was er daraus schloß, daß dieselben den angesäuerten Jodkaliumstärkekleister zu bläuen vermögen. Wie Gorup-Besanez angibt (Lehrb. d. physiol. Chemie S. 89) ist jedoch diese Reaction, wenigstens bezüglich des Speichels, von Meißner anders gedeutet und auf Wasserstoffsuperoxyd bezogen worden, welches bekanntlich ebenfalls den Jodkaliumstärkekleister zu bläuen vermag. Die Gründe, welche Meißner hierzu veranlaßten sind mir leider nicht bekannt geworden, da ich seine betreffende Originalabhandlung nicht zur Einsicht bekommen konnte. Welcher Art dieselben aber immer auch sein mögen, so können sie doch in keinem Falle stichhaltig sein, was sich aus der von mir beobachteten Thatsache ergibt, daß der Speichel auch dem Metadiamidobenzol gegenüber die Reaction der salpetrigen Säure zeigt, obwohl dieses Reagens, wie ich mich durch besondere Versuche überzeugt habe, durch Wasserstoffsuperoxyd, wenigstens in sehr verdünnten Lösungen, durchaus nicht verändert wird. Um dabei, bezüglich der Untersuchung des Speichels, genaue Resultate zu erhalten, ist es nöthig, den Speichel vorher mit einigen Tropfen Schwefelsäure zu versetzen, dann mit beiläufig dem fünffachen Volumen Wasser zu vermischen und nachher zu filtriren, um ihn vollständig klar zu erhalten.

Gerade die vorher erwähnte Eigenthümlichkeit des Metadiamidobenzols in verdünnter saurer Lösung weder von Wasserstoffsuperoxyd, noch auch von anderen oxydirenden Substanzen (von Ozon, ist zur Zeit noch nicht untersucht) verändert zu werden, ist, es, welche dasselbe als ein so sicheres Reagens auf salpetrige Säure bei der Wasseranalyse erscheinen läßt, wogegen der Jodkaliumstärkekleister, dessen Anwendung

---

*) Man erhält eine solche verdünnte Lösung von Metadiamidobenzol durch Auflösen von 5 Grm. dieser Base in 1 Liter Wasser, die man dann mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt. D. Red.

zu demselben Zwecke so beliebt ist, eben weil er diese Eigenthümlichkeit nicht zeigt, sehr leicht zu Täuschungen Veranlassung geben kann.

(Berichte d. deutch. chem. Gesellsch. Jahrg. 11. S. 624.)

Miscellen.

1) Schädlichkeit der mit Bleiglasur versehenen irdenen Kochgefäße.

In Folge öfteren Genusses von Preißelbeeren, die in einem irdenen Topfe mit Bleiglasur gekocht waren, erkrankten, (nach der Pharmac. Zeitung) in Gablenz mehrere Personen an Bleikolik. Die Preißelbeeren könnten nach genannter Quelle ihres zusammenziehenden Geschmackes wegen den Bleigeschmack besonders leicht verdecken. Es bleibt bei den so vielfach auftretenden schädlichen Wirkungen der Bleiglasuren merkwürdig, daß dieselben nicht schon vollständig durch die genau dieselben Dienste leistenden bleifreien Glasuren ersetzt sind.

2) Wodurch verhindert man das Abfärben der mit wasserlöslichen Anilinfarben gefärbten Waaren?

Vorausgesetzt, daß die Waare gut gereinigt ist, so muß das Färben möglichst langsam in einer nur mäßig angefärbten Flotte erfolgen, indem man den Farbstoff in so vielen Portionen nach einander zusetzt, als die Umstände es immer gestatten. Der Farbstoff wird von der Faser um so inniger aufgenommen, je dünner die Lösung ist, und natürlich nach dem Färben um so fester gehalten. Um die Waare vollständig von den anhängenden Farbstofftheilchen zu befreien, nimmt man dieselbe durch ein am besten heißes Bad von abgekochter Seifenwurzel oder Panamaholz oder Kleie, welches durch seine schäumende Eigenschaft, herrührend von gewissen darin gelösten organischen Substanzen, bekanntlich sehr reinigend wirkt, jedoch nur, im Gegensatz zur Seife, die lose anhängenden Farbstofftheilchen entfernt. (D. Wollengewerbe.)

3) Heuzwieback für Pferde.

Derselbe ist ein nicht unbeliebtes Futter für Pferde, er wird in Frankreich folgendermaßen bereitet: Heu und Stroh werden auf der Häckselmaschine so fein als möglich geschnitten, mit zerquetschtem Hafer, Roggen oder auch einer Quantität zerstampfter Bohnen gemengt, das Ganze wird alsdann mit einer Abkochung von Leinsamen übergossen, tüchtig durchgeknetet und mittelst einer Preßvorrichtung in flache, den Rapskuchen ähnliche Tafeln gepreßt. Das Verfahren verdient in mancher Hinsicht volle Beachtung, erstens läßt sich in dieser comprimirten Weise den Pferden bei angestrengter Arbeit leicht und schnell eine kleine Erfrischung reichen, auch läßt sich generell auf die Weise den Pferden viel leichter das Futterquantum zumessen, und namentlich wird es den Knechten unmöglich gemacht, in betrüglicher Weise das Futterkorn zu verkaufen, was leider so oft vorkommt. (Nordd. Allg. Ztg.)

4) Einfache Prüfung der Reinheit des Jodkaliums.

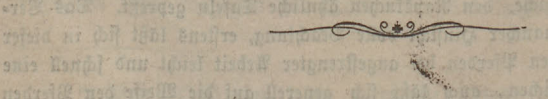
M. Lepage benutzt die Löslichkeit des Jodkaliums in 92procentigem Alkohol, im Verhältniß von 1 : 12, um dasselbe auf seine Reinheit zu prüfen, da die Kalisalze der Kohlensäure, Jodsäure, Schwefelsäure, Salzsäure und Bromwasserstoffsäure in Alkohol fast unlöslich sind. Zu dem Ende bringt man 4 Grm. in eine Flasche und läßt sie 24 Stunden lang unter öfterem Umschütteln in Berührung mit 55 Grm. Alkohol. Die beigemengten Verunreinigungen bleiben zurück und werden dann in bekannter Weise erkannt.

5) Prüfung des Rothweins auf Fuchsin.

Nach E. Jacquemin (Compt. rend. 83 p. 70) soll Schießwolle einem erwärmten Rothwein zugesetztes Fuchsin augenblicklich entziehen. Ein gleiches Verhalten soll die Schießwolle zwar auch gegenüber der Orseille zeigen, doch lasse sich dieser Farbstoff mit Hülfe von Ammoniak leicht von Fuchsin unterscheiden, da Fuchsin eine farblose, Orseille dagegen ein violette Lösung damit liefert.

6) Braunfärbung des Kupfers.

Ein Gemisch von 30 Grm. Salmiak und 10 Grm. Sauerkleesalz (saures oxalsaures Kali) wird in 1/4 Liter Essig gelöst und diese Lösung zu wiederholten Malen über das Metall gestrichen.



G. Horstmann's Druckerei. Frankfurt a. M.